



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 39 374 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 39 374.8  
㉑ Anmeldetag: 18. 11. 93  
㉒ Offenlegungstag: 16. 6. 94

*June 16, 1994*

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**D 01 F 1/10**  
D 01 F 11/00  
D 06 M 13/352  
D 06 M 11/71  
A 01 N 59/16  
D 06 M 11/38  
// D 06 M 13/02,  
13/224, 11/40, 15/263,  
D 06 L 1/12, D 06 P  
1/642, D 06 L 1/14,  
A 41 B 11/00, 17/00,  
A 41 D 13/00, 31/00,  
A 41 G 5/00, 7/00,  
D 04 G 1/00, A 46 D  
1/00

**DE 43 39 374 A 1**

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
17.11.92 JP 4-331028

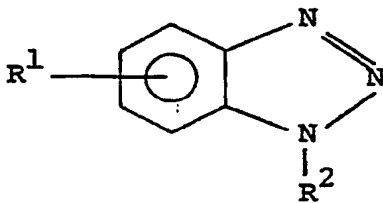
⑦1 Anmelder:  
Toagosei Chemical Industry Co., Ltd., Tokio/Tokyo,  
JP

⑦4 Vertreter:  
Wilhelms, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kilian, H.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pohlmann, E., Dipl.-Phys.,  
Pat.-Anwälte, 81541 München

⑦2 Erfinder:  
Ohsumi, Shuichi, Osaka, JP; Kato, Hideki, Kuwana,  
JP

⑤4 Verfahren zum Herstellen einer antimikrobiellen Faser

⑤7 Verfahren zum Herstellen einer antimikrobiellen Faser mit  
einem silberhaltigen anorganischen Mikrobizid, gekenn-  
zeichnet durch Verwenden einer Behandlungslösung zum  
Herstellen besagter Faser, die einen Verfärbungsinhibitor  
der allgemeinen Formel enthält:



in der R¹ Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe ist und  
R² Wasserstoff oder ein Alkalimetall ist.

**DE 43 39 374 A 1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 024/571

12/44

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer antimikrobiellen Faser mit einem silberhaltigen anorganischen Mikrobizid, wobei die antimikrobielle Faser keine Verfärbungen während oder nach deren Behandlungsschritten, in denen die antimikrobielle Faser mit verschiedenen Behandlungslösungen bearbeitet wird, verursacht.

Die antimikrobielle Faser, die durch dieses Verfahren gewonnen wird, führt zu keiner Verfärbung, weil verschiedene Behandlungslösungen während und nach deren Herstellungsschritten verwendet werden und besitzt eine hervorragende antimikrobielle Eigenschaft. Daher ist sie nicht nur als einzelne Faser nützlich, sondern auch als ein Material für verschiedene Faserprodukte, wie Kleidung (z. B. Socken, Strümpfe und Unterwäsche), Bettzeug (z. B. Bettbezug und Laken) Schutzartikel (z. B. Maske und Bandage) und ähnliches.

Es sind viele Mikrobizide vorgestellt worden, die antimikrobielle Eigenschaften zeigen, wenn sie in Fasern, Überzügen, geformten Harzartikeln, Papieren, Bindern, etc. eingearbeitet sind. Die anorganischen Mikrobizide unter ihnen zogen in den vergangenen Jahren aufgrund ihrer hervorragenden Haltbarkeit besondere Aufmerksamkeit auf sich.

Die meisten anorganischen Mikrobizide sind Mikrobizide, die durch Aufbringen eines Silberions, als Komponente mit antimikrobieller Eigenschaft, auf eine anorganische Verbindung durch verschiedene Verfahren gewonnen werden (diese anorganischen Mikrobizide werden im folgenden der Einfachheit halber als Mikrobizide bezeichnet). Die anorganische Verbindung, auf die ein Silberion aufzubringen ist, enthält beispielsweise Aktivkohle, Apatit, Zeolit und Phosphate.

Eine Faser mit einem Mikrobizid (diese Faser wird im folgenden als antimikrobielle Faser bezeichnet) wird im Laufe des Spinnverfahrens verschiedenen Behandlungsschritten, wie Ziehen, Spülen, Färben, Bleichen, Mischfaser-spinnen, Gewichtsverringern und dgl., unterzogen, und sie wird mit verschiedenen Behandlungslösungen, wie Textilöl, wäßrige Alkalilösung, Bleichmittel, Detergenz und dgl., behandelt. Bei der Behandlung löst sich das Silberion, das im Mikrobizid enthalten ist, in sehr kleinen Mengen in den Behandlungslösungen oder reagiert mit verschiedenen Komponenten der Behandlungslösungen, wodurch die antimikrobielle Faser verfärbt wird.

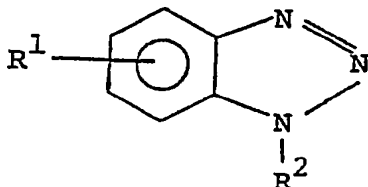
Um mikrobizidhaltige Harze vor dem Verfärben zu schützen, wurde in der Zwischenzeit vorgeschlagen, einen Stabilisator zum Harz hinzuzugeben, damit das Harz sowohl ein Mikrobizid als auch einen Stabilisator enthalten kann. Beispielsweise enthalten Stabilisatoren von antimikrobiellen Harzzusammensetzungen jeweils (a) ein antimikrobielles Zeolit, das ein Silberion trägt, und (b) ein Harz, ferner Benzotriazolverbindungen, Oxalsäureanilinderbindungen, Salicylsäureverbindungen, gehinderte Aminverbindungen und gehinderte Phenolverbindungen (Japanisches Patent Kokai Nr. 63-265958).

Wenn jeder dieser Stabilisatoren zu einem Harz für die Faserherstellung hinzugegeben wird, und das Harz zu einer antimikrobiellen Faser versponnen wird, ist es jedoch unmöglich, die Verfärbung der antimikrobiellen Faser ausreichend zu unterdrücken, wenn die antimikrobielle Faser mit verschiedenen Behandlungslösungen in den Behandlungsschritten behandelt wird, oder wenn die Spinnlösung, die für die Herstellung der antimikrobiellen Faser verwendet wird, eine große Lösungsmittelmenge enthält. Daher war es erwünscht, ein Herstellungsverfahren für eine antimikrobielle Faser zu entwickeln, das zu keiner Verfärbung in den verschiedenen Faserbehandlungsschritten führt.

Die vorliegende Erfindung will ein Verfahren zum Herstellen einer antimikrobiellen Faser mit einem Mikrobizid und mit einer hervorragenden antimikrobiellen Eigenschaft zur Verfügung stellen, wobei diese Faser während oder nach der Herstellung im wesentlichen keine Verfärbung, die durch den Einsatz der Behandlungslösungen oder allein durch die Spinnlösung hervorgerufen wird, verursacht.

Die Erfinder stellten umfangreiche Nachforschungen an, um die zuvor beschriebene Aufgabe zu lösen und entdeckten, daß die Zugabe eines Verfärbungsinhibitors, der eine bestimmte Verbindung für verschiedene Behandlungslösungen enthält, sehr wirksam ist. Diese Entdeckung vervollständigte die vorliegende Erfindung.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer antimikrobiellen Faser mit einem silberhaltigen anorganischen Mikrobizid, gekennzeichnet durch den Einsatz einer Behandlungslösung zum Herstellen besagter Faser, die einen Verfärbungsinhibitor der allgemeinen Formel:



enthält, in der  $R^1$  Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe und  $R^2$  Wasserstoff oder ein Alkalimetall sind. Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im einzelnen beschrieben.

## Rohmaterialien für eine antimikrobielle Faser

## Basisfaser

Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Basisfaser kann eine natürliche oder chemische Faser sein. Die natürliche Faser enthält beispielsweise Pflanzenfasern, wie Baumwolle, Hanf, Flachs, Kokosnuß, Schilfrohr und

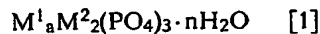
dgl.; tierische Fasern, wie Wolle, Ziegenhaar, Mohair, Cashmer, Kamelhaar, Seide und dgl.; und mineralische Fasern, wie Asbest und dgl. Die chemischen Fasern sind beispielsweise anorganische Fasern, wie Steinfaser, Metalfaser, Graphitfaser, Silicafaser, Titanatfaser und dgl.; Zellulosefasern, wie Viscosefaser, Kupferammoniumfaser und dgl.; Proteinfasern, wie Kaseinfaser, Sojabohnenfaser und dgl.; regenerierte halbsynthetische Fasern, wie regeneriertes Seidegarn, Alginatfaser und dgl.; synthetische Fasern wie Polyamidfaser, Polyesterfaser, Polyvinylfaser, Polyacrylfaser, Polyurethanfaser, Polyethylenfaser, Polyvinylidenfaser, Polystyrolfaser und ähnliche.

### Mikrobizid

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Mikrobizid kann eine Silberionen tragende anorganische Verbindung sein. Die anorganische Verbindung, auf die das Silberion aufgebracht wird, kann beispielsweise folgendes sein: anorganische Adsorbentien, wie Aktivkohle, Aktiv aluminiumoxid, Silicagel und dgl.; und anorganische Ionenaustauscher, wie Zeolit, Hydroxyapatit, Zirconphosphat, Titanphosphat, Kaliumtitanat, Antimonoxydhydrat, Wismuthoxydhydrat, Zirconoxydhydrat, Hydrotalcit und ähnliche.

Das Verfahren zum Aufbringen eines Silberions auf eine solche anorganische Verbindung ist nicht besonders eingeschränkt. Es gibt verschiedene spezielle Verfahren zum Aufbringen, wie (1) ein Verfahren durch physikalische oder chemische Adsorption, (2) ein Verfahren durch Ionenaustauschreaktion, (3) ein Verfahren durch Einsatz eines Binders, (4) ein Verfahren durch Einbringen einer Silberverbindung in eine anorganische Verbindung und (5) ein Verfahren durch Ausbildung einer dünnen Schicht der Silberverbindung auf der Oberfläche einer anorganischen Verbindung durch eine Technik zum Bilden einer dünnen Schicht, wie Dampfsedimentation, Auflösen und Füllen, Sputtern oder dgl.

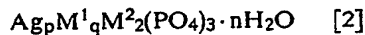
Von den oben genannten anorganischen Verbindungen werden anorganische Ionenaustauscher bevorzugt, weil das Silberion darauf fest fixiert wird. Unter den anorganischen Ionenaustauschern wird ein tetravalentes Metallphosphat der allgemeinen Formel [1]



besonders bevorzugt, in der  $M^1$  mindestens ein Ion mit einer Valenz von  $m$  ist, nämlich Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen, Ammoniumion und Wasserstoffion;  $M^2$  ist ein tetravalentes Metall, wie Ti, Zr, Sn oder dgl.;  $n$  ist eine Zahl, die  $0 \leq n \leq 6$  erfüllt; und  $a$  ist eine positive Zahl, die  $ma = 1$  erfüllt.

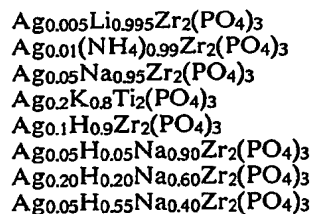
Das tetravalente Metallphosphat ist eine kristalline Verbindung der Raumgruppe  $R3c$ , und die einzelnen Ionen bilden eine dreidimensionale Netzwerkstruktur.

Das Mikrobizid der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt durch Aufbringen eines Silberions auf ein tetravalentes Metallphosphat der allgemeinen Formel [1] gewonnen, mit folgender allgemeinen Formel [2]



in der  $M^1$ ,  $M^2$  und  $n$  wie oben definiert sind;  $p$  und  $q$  positive Zahlen sind, die  $p + mq = 1$  erfüllen ( $m$  ist eine Valenz von  $M^1$ ).

Besondere Beispiele des Mikrobizids mit der allgemeinen Formel [2] werden anschließend gezeigt.



Eine Faser mit einem Mikrobizid der allgemeinen Formel [2] führt nur zu geringer Verfärbung, wenn es mit verschiedenen, später erwähnten, Behandlungslösungen behandelt wird, aber wenn besagte Behandlungslösungen oder die Spinnlösung der Faser einen erfindungsgemäßen Verfärbungsinhibitor enthalten, kommt es überraschenderweise zu keiner Verfärbung.

Das tetravalente Metallphosphat kann durch Brennvorgang, Naßverfahren, hydrothermisches Verfahren, etc. synthetisiert werden. Beispielsweise kann ein tetravalentes Metallphosphat mit Zircon, als tetravalentes Metall leicht durch den folgenden Naßprozeß gewonnen werden.

Oxalsäure und Phosphorsäure werden in dieser Reihenfolge zu einer wäßrigen Lösung aus Zirconoxynitrat und Natriumnitrat unter Rühren gegeben. Die Mischung wird auf einen pH-Wert von 3,5 mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung eingestellt und dann am Rückfluß für 78 Stunden gekocht. Der entstehende Niederschlag wird durch Filtration gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zerkleinert, um Zirconphosphat  $[NaZr_2(PO_4)_3]$  mit einer Netzwerkstruktur zu erhalten.

Das Zirconphosphat wird in eine wäßrige Lösung, die eine entsprechende Silberionkonzentration enthält, eingetaucht, wodurch ein Mikrobizid der allgemeinen Formel [2] erhalten wird.

Um ein Mikrobizid der allgemeinen Formel [2] mit guten Wirkungen gegen Pilze, Bakterien und Algen, zu erhalten, ist  $p$  in der allgemeinen Formel [2] bevorzugt groß. Wenn jedoch  $p$  0,001 oder größer ist, können ausreichende Wirkungen gegen Pilze, Bakterien und Algen erreicht werden. Wenn  $p$  kleiner als 0,001 ist, kann es

schwierig sein, Wirkungen gegen Pilze, Bakterien und Algen über einen langen Zeitraum zu erreichen. Im Hinblick darauf und auf Wirtschaftlichkeit liegt p bevorzugt in dem Bereich von 0,01 — 0,5.

Eine antimikrobielle Faser kann durch Aufbringen des zuvor erwähnten Mikrobizids auf oder in die zuvor erwähnte Basisfaser gewonnen werden. Das Verfahren zum Auftragen ist nicht besonders eingeschränkt. Das Aufbringungsverfahren kann durch ein Verfahren erläutert werden, bei dem Kneten eines zur Faserherstellung geeigneten Harzes und ein Mikrobizid und Spinnen der Mischung durchgeführt wird, und ein Verfahren, das das Aufbringen eines mit einem Bindemittel gemischten Mikrobizids auf die Oberfläche einer gesponnenen Faser durch Überziehen, Eintauchen oder dgl. betrifft.

10

#### Behandlungslösungen

Die im vorliegenden Verfahren verwendeten Behandlungslösungen sind die, die zum Herstellen einer antimikrobiellen Faser zwischen Spinnschritt und Appreturschritt der Faserherstellung liegen und als Merkmal einen speziellen Verfärbungsinhibitor der später gezeigten allgemeinen Formel [3] enthalten.

15 Daneben handelt es sich bei der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Faser nicht nur um eine durch den Spinnschritt erhaltene Faser, sondern auch den Vorläufer unverzüglich nach Verlassen der Spinnndüse.

Jede der in dem vorliegenden Verfahren verwendeten Behandlungslösungen kann verschiedene Komponenten enthalten, die gewöhnlich für den wirksamen Betrieb jedes Behandlungsschritts verwendet werden.

20 Die jeweils eingesetzten Behandlungsschritte werden, abhängig von der Art der hergestellten Faser entsprechend ausgesucht. Sie enthalten beispielsweise den Spinnschritt, Baumwollspinnschritt, Seidenabspulschritt, Wollwaschschritt, Ziehschritt, Entfärbeschritt, Verdrillschritt, Schneideschritt, Waschschritt, Webe- und Strickschritt, Bleichschritt, Färbeschritt, Schlichtungs- und Entschlichtungsschritt, Druckschritt, Eintauchfärbeschritt und den Gewichtsreduktionsschritt oder -stufe.

Die gewöhnlich in den Behandlungsschritten verwendeten Behandlungslösungen sind Öl zum Spinnen oder 25 Weben, Detergenzien, Färbhilfsmittel, Appreturmittel und eine wäßrige Alkalilösung, die in der gewichtsverringenden Stufe verwendet wird.

Bestimmte Beispiele hierfür sind folgende:

30 Zu Öl zum Spinnen oder Weben, zählt Öl für chemische Faser, Öl zum Kammgarntspinnen, Öl zum Wollspinnen, Öl zum Hart- und Bastfaserspinnen, Öl zum Spinnen einer synthetischen Faser, Schlichtmittel und Öl für Stranggarn, Schlichtmittel und Öl, Öl für ein allgemeines Textilerzeugnis, Öl zum Seidengarnspinnen, etc.. Zu Detergenz zählen Entschlichtungsmittel und Detergenz für Baumwolle, Detergenz für Fettwolle, ein Abwickel- mittel für einen Kokon, Bleichhilfsmittel, Merzerisierungsmittel, Hilfsmittel zum Teppichweben, Entfettmittel für Fettwolle, Entschlichter und Detergenz für sortierte Faser, Seide, Hanf oder synthetische Faser, etc.. Zu Färbhilfsmittel zählen Wollfärbhilfsmittel, Baumwollfärbhilfsmittel oder für Spinnfaser, Acetatfärbhilfsmittel, 35 Polyamidfaserfärbhilfsmittel, Färbhilfsmittel für polyacrylische (gemischte) Faser, Färbhilfsmittel für Polyester (gemischte) Faser, Druckhilfsmittel, etc.. Zu Appreturmittel zählen Weichmacheragents für synthetische Faser oder gemischte Faser, Harzappreturmittel zum Wasserabweisen oder Ölabweisen, antistatisches Mittel, etc.

Jede dieser Behandlungslösungen ist gewöhnlich eine Mischung einiger Komponenten, die eine Seife und/ oder eine alkalische Verbindung enthält. Typische Beispiele dieser Komponenten sind:

40 Alkalische Verbindung: Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natrium- sesquicarbonat, Sodaasche, Natriumsilicat, gelöschter Kalk, Ammoniakwasser, etc.

Organisches Lösungsmittel: Benzin, Kerosin, Naphtha, etc.

Seife: Seifen, wie Laurat, Myristat, Pylmitat, Stearat, Oleatseifen und dgl.; Lösungsmittel enthaltende Seifen; organische Basenseifen, wie Ethanolaminseife, Cyclohexylaminseife, Alkylaminseife und dgl.; und so weiter.

45 Dispergier- oder Grenzflächen aktive Mittel: Produkte der Alkylarylsulfonierung und höheres Sulfonsäure- nöl; Alkylsulfonsäuren, Olefinsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, Naphthalensulfonsäure und ihre Salze; Alkylethersulfate, Alkylamidsulfate, sulfonierte Öle, vegetabile Ölsulfate, höhere aliphatische Alkoholsulfate und Salze der Sulfate höheren Alkohols; Kondensationsprodukte von Fettsäuren; Proteine und aliphatische Kon- densationsprodukte; Salze von Phosphorsäureestern, wie Salze der Alkylphosphate, Salze der Etherphosphate 50 und dgl.; acylierte Peptide und Karbonsäuresalze, wie Salze der Alkylethercarboxylate und dgl.; aliphatische Aminsäuren, aliphatische quaternäre Ammoniumsalze, aromatische quaternäre Ammoniumsalze und heterozykli- sche quaternäre Ammoniumsalze; Imidazolinderivate, Aminokarbonsäuresalze und Betain; Ethenoxid-Kon- densationsprodukte, Kondensationsprodukte zwischen Oleinsäure und Aminosulfonsäure und Kondensations- produkte zwischen Fettsäure und Protein; und so weiter.

55 Reduzierende Mittel: Schefelhaltiges Säuregas, Natriumsulfit, Zinkpulver, Candit V, Traubenzucker, etc.

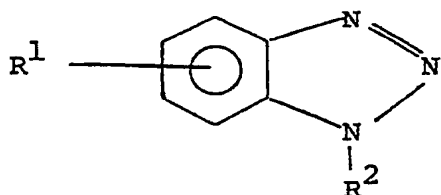
Oxidationsmittel: Wäßrige Wasserstoffperoxidlösung, Natriumperoxid, Natriumhypochlorit, Kaliumperman- ganat, Chloramin TO, etc.

Enzym: Tierische Enzyme, wie Pankreatin, Trypsin, Ferasol und dgl.; Pflanzenenzyme, wie Malzenzyme (z. B. Amiladin, Brimal und Dextose) und bakterielle Enzyme (z. B. Biolase und Rapidase).

60 Sonstiges: Höhere Alkohole, tierische oder pflanzliche Wachse, mineralische Wachse, pflanzliche Öle, minera- lische Öle, Methylester vegetabler Öle, flüssiges Paraffin, etc.

#### Verfärbungsinhibitor

65 Der in diesem Verfahren verwendete Verfärbungsinhibitor entspricht der Verbindung der allgemeinen For- mel [3]



[3]

in der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder eine niedrige Alkylgruppe und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder ein Alkalimetall sind.

Wenn R<sup>1</sup> eine niedrige Alkylgruppe ist, ist die niedrige Alkyl-Gruppe beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl und Butyl. Methyl wird besonders bevorzugt, weil die Verbindung der allgemeinen Formel [3] mit R<sup>1</sup> als Methyl eine hohe Stabilität besitzt.

Wenn R<sup>2</sup> ein Alkalimetall ist, ist das Alkalimetall beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium und Caesium.

Bevorzugte Beispiele der Verbindung der allgemeinen Formel [3] sind Methylbenzotriazol und sein Natrium-salz.

Benzotriazolartige Verbindungen sind als Harzstabilisatoren bekannt. In der vorliegenden Erfindung wurde entdeckt, daß in dem Fall, wenn unter den verschiedenen benzotriazolartigen Verbindungen eine der obigen bestimmten Verbindungen mit der allgemeinen Formel [3] zu einer Faserbehandlungslösung gegeben wird, und die entstandene Behandlungslösung zum Behandeln einer antimikrobiellen Faser mit einem silberionhaltigen Mikrobizid verwendet wird, die antimikrobielle Faser nach der Behandlung im wesentlichen zu keiner Verfärbung führt. Diese Tatsache ist recht überraschend.

Die Menge des in der Behandlungslösung verwendeten Verfärbungsinhibitors beträgt bevorzugt 0,005—5 Gewichtsteile (Gewichtsteile sind im folgenden einfach als Teile bezeichnet), bevorzugter 0,05—0,5 Teile pro 100 Teile der Behandlungslösung. Falls die Menge geringer als 0,005 Teile ist, kann es unmöglich sein, die Verfärbung der antimikrobiellen Faser ausreichend zu unterdrücken. Wenn die Menge höher als 5 Teile ist, besteht im wesentlichen keine höhere Wirkung beim Unterdrücken der Verfärbung, und eine solche Menge kann eher zu einem unvorteilhaften Einfluß auf die erwartete Wirkung in der jeweiligen Behandlungslösung führen.

Der Verfärbungsinhibitor der vorliegenden Erfindung kann eine besonders starke Wirkung zeigen, wenn er in einer Behandlungslösung verwendet wird, die eine grenzflächenaktive Substanz und/oder eine alkalische Verbindung in einer hohen Konzentration enthält, beispielsweise ein Öl zum Spinnen oder ein alkalisches Detergenz.

#### Herstellung der Behandlungslösungen

Jede der im vorliegenden Verfahren verwendeten Behandlungslösungen kann leicht durch Mischen oder Kneten des obigen Verfärbungsinhibitors (eine benzotriazolartige Verbindung) mit einer Behandlungslösung bei geeignet gewählter Temperatur und Druck (falls nötig wird Erwärmen und Steigern oder Verringern des Drucks eingesetzt) im Hinblick auf die Eigenschaften der zu behandelnden Faser hergestellt werden. Die besonderen Abläufe für die obige Herstellung können in gewöhnlicher Weise durchgeführt werden.

Die im vorliegenden Verfahren verwendeten benzotriazolartigen Verbindungen schließen hydrophile und lipophile ein. Daher muß eine benzotriazolartige Verbindung, die hoch löslich oder dispergierbar in der verwendeten Behandlungslösung ist, geeignet ausgewählt sein, um eine ausreichende Wirkung beim Unterdrücken der Verfärbung zu erzielen.

Beim Herstellen einer in diesem Verfahren verwendeten Behandlungslösung wird ein erfindungsgemäßer Verfärbungsinhibitor in einer geeigneten Konzentration in eine herkömmliche Behandlungslösung (Zusammensetzung), wie Öl zum Spinnen, Merzerisierhilfsmittel, Appreturmittel oder dgl., eingearbeitet. Beispiele einer solchen Formulierung werden im folgenden gezeigt (im folgenden ist R eine Alkylgruppe; n ist eine positive Zahl; und jede verwendete Menge bezieht sich auf Gewichtsanteile.)

## Öl zum Spinnen

## Verwendete Teile

5	1.	Ultrafeines Colloidpartikelsilica	100
		$Rn^+ [(C_2H_4O)_nH]_2CH_2COO^-$	50
		Benzotriazolartige Verbindung	
		(Verfärbungsinhibitor)	2,0
10	2.	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$	100
		$R-OSO_3Na$	35
		$R-COOR(OH)_2$	25
		Höherer Alkohol	10
		Mineralöl	10
15		Benzotriazolartige Verbindung	
		(Verfärbungsinhibitor)	1
		Wasser	50
20	3.	Verestertes Öl	100
		Flüssiges Paraffin	60
		$R-O(CH_2CH_2O)_nH$	40
		Benzotriazolartige Verbindung	
		(Verfärbungsinhibitor)	0,6
25		Schichtemittel und Öl	
	4.	Wäßrige Polyacrylsäurelösung	100
30		Benzotriazolartige Verbindung	
		(Verfärbungsinhibitor)	0,3
35	5.	$RO(C_2H_4O)_nH$ sulfoniertes Spermöl	30
		Neutralparaffinwachs	100
		Benzotriazolartige Verbindung	
		(Verfärbungsinhibitor)	0,3
40		Merzerisierhilfsmittel	
	6.	25° Be' Natriumhydroxid	100
		$ROSO_3Na$	0,15
45		Benzotriazolartige Verbindung	
		(Verfärbungsinhibitor)	0,3
		Wasser	0,35
		Waschmittel für Wollstoff	
50	7.	$R-C_6H_{10}O-(C_2H_4O)_nH$	0,1
		Höheres Alkoholdetergenz	0,2
		Sodaasche	0,1
		Benzotriazolartige Verbindung	
55		(Verfärbungsinhibitor)	0,4
		Wasser	100

60

65

## Färbhilfsmittel

8.	ROSO <sub>3</sub> Na	15	
	Dichlorbenzol	100	5
	Benzotriazolartige Verbindung (Verfärbungsinhibitor)	0,5	
	Wasser	40	
Endfertigungsöle			
			10
9.	Lanolin	50	
	RCOO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	100	
	Polyaminderivat	70	15
	Benzotriazolartige Verbindung (Verfärbungsinhibitor)	1,5	
Antistatisches Mittel			
			20
10.	Alkylphosphatsalz	100	
	Benzotriazolartige Verbindung (Verfärbungsinhibitor)	0,5	25

## Herstellung einer antimikrobiellen Faser

Beim Herstellen einer antimikrobiellen Faser gemäß des vorliegenden Verfahrens besteht keine besondere Einschränkung des Spinnverfahrens, und ein geeignetes Spinnverfahren für die im einzelnen herzustellende Faser kann aus den herkömmlichen Spinnverfahren passend ausgewählt werden, d. h. grundlegende Spinnverfahren (z. B. Schmelzspinnen, Naßspinnen und Trockenspinnen), Emulsionsspinnverfahren, konjugiertes Spinnverfahren, Spinnverfahren, die keine Spinnöse verwenden (z. B. Spinnverfahren, die das Schneiden einer gezogenen dünnen Schicht beinhalten, Ziehen und Heißfixieren, Ausziehen eines stabförmigen Polymers, Spinnverfahren durch Grenzflächenpolymerisation) und dgl.

Wenn ein bereits mikrobizidhaltiges Polymermaterial dem Trocknen, Spinnen oder dem Naßspinnen unterzogen wird (in diesem Fall ist besagtes Polymermaterial in einem Lösungsmittel gelöst und die Lösung wird als Spinnlösung verwendet), besteht eine hohe Gefahr der Mikrobizidverfärbung. Um dieses zu verhindern, kann die Spinnlösung einen erfindungsgemäßen Verfärbungsinhibitor enthalten.

Die Menge des Verfärbungsinhibitors mit der allgemeinen Formel [3], der in der Behandlungslösung verwendet wird, beträgt bevorzugt 0,005—5 Teile, bevorzugter 0,05—0,5 Teile pro 100 Teilen der Behandlungslösung. Wenn die Menge weniger als 0,005 Teile beträgt, kann es unmöglich sein, die Verfärbung der antimikrobiellen Faser ausreichend zu unterdrücken. Während, wenn die Menge aber größer als 5 Teile ist, kann im wesentlichen keine höhere Unterdrückungswirkung der Verfärbung beobachtet werden, und eine solche Menge kann eher einen nachteiligen Einfluß auf die erwartete Wirkung der jeweiligen Behandlungslösung haben.

Beim Behandeln einer antimikrobiellen Faser mit einer Behandlungslösung, die einen bestimmten Verfärbungsinhibitor gemäß des vorliegenden Verfahrens enthält, besteht keine besondere Einschränkung der Behandlung, und die Behandlung kann in der gleichen Weise durchgeführt werden, wie in den gewöhnlich verwendeten Behandlungsschritten der Faserherstellung.

Eine verfärbungsinhibitorhaltige Behandlungslösung zeigt keinen nachteiligen Einfluß auf die herzustellende antimikrobielle Faser während und sogar nach der Faserherstellung. Daher ist es nicht notwendig, die auf der Faser verbleibende Behandlungslösung durch Waschen vollständig zu entfernen. Vielmehr können auf der Oberfläche der antimikrobiellen Faser vorhandene geringe Mengen des Verfärbungsinhibitors wirksam die mögliche Verfärbung der antimikrobiellen Faser aufgrund ihres Kontakts mit einer Verfärbung hervorrufenden Substanz oder dgl. verhindern.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren führt die antimikrobielle Faser mit einem silberionhaltigen Mikrobizid zu keiner Verfärbung beim Einsatz in verschiedenen Behandlungslösungen während der Faserherstellung; und weiterhin zeigt die antimikrobielle Faser nach der Behandlung keine Verfärbung über eine lange Zeit, sogar in ungünstiger Umgebung, und bleibt gegen Pilze, Bakterien und Algen wirksam.

## Anwendungen

Die in diesem Verfahren erhaltene antimikrobielle Faser, die hervorragende antimikrobielle Eigenschaften besitzt und darüber hinaus frei von Verfärbung ist, kann vielfach in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt werden. Sie besitzt den besonderen Vorteil, daß sie weiß und sauber bleibt und kann beispielsweise in folgenden speziellen Anwendungen verwendet werden: Kleidung, wie Socken, Strümpfe, Unterwäsche und dgl.; Bettwäsche, wie Bettbezug, Laken und dgl.; Schutzartikel, wie Maske, Bandage, und dgl., Textilprodukte wie Handtücher und dgl.; Haare für Bürsten; Fischernetze usw.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele genauer beschrieben.

#### Referenzbeispiel 1

##### Herstellung von Mikrobiziden

Eine wäßrige Zirconsulfatlösung und eine wäßrige Natriumdihydrogenphosphatlösung werden in einem Verhältnis von Zircon zu Phosphor von 2 : 3 gemischt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Die Mischung wurde auf einen pH-Wert von 2 mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung eingestellt und dann im hydrothermischen Zustand bei 150°C über 24 Stunden gehalten, wobei kristallines Zirconphosphat erhalten wurde.

Das Zirconphosphat wurde zu einer wäßrigen Lösung aus Silbernitrat und Salpetersäure gegeben. Die Mischung wurde über 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser gewaschen und sorgfältig getrocknet. Der entstandene Stoff wurde bei 750°C über 4 Stunden gebrannt, anschließend zerkleinert, um weißes Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,47 µm zu gewinnen.

Weiterhin wurde ein Mikrobizid "b" durch den gleichen Silberionenaustausch mit handelsüblichem Zeolit hergestellt. Die Zusammensetzungen der Mikrobizide a und b sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Mikrobizidart	Zusammensetzung
a	$\text{Ag}_{0,20}\text{H}_{0,20}\text{Na}_{0,60}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
b	$0,03\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0,9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0\text{SiO}_2$

#### Referenzbeispiel 2

##### Herstellung von antimikrobiellen Fasern

Jeweils ein Teil des in Vergleichsbeispiel 1 gewonnenen Mikrobizids a und b wurden mit einem Nylon-6-Harz für Fasern gemischt. Jedes der mikrobizidhaltigen Harze wurde in herkömmlicher Weise Schmelzspinnen unterzogen, um zwei antimikrobielle Fasern mit jeweils 90 Denier (24-Multifilament) zu erhalten. Ebenso wurde eine kein Mikrobizid enthaltende Vergleichsfaser in gleicher Weise hergestellt.

In Tabelle 2 werden die Verhältnisse der Probenzahlen der entstandenen antimikrobiellen und Vergleichsfasern und den darin enthaltenden Mikrobiziden gezeigt.

Tabelle 2

Proben-Nr.	Mikrobizidart
1	kein Mikrobizid enthalten
2	a
3	b

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Faserbehandlungslösungen

0,3 Gewichtsteile eines Verfärbungsinhibitors (Kaliumsalz des Methylbenzotriazols) wurde zu 100 Gewichtsteilen eines Estertypspinnöls oder einer 10%-igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung gegeben und sorgfältig gemischt, wodurch ein verfärbungsinhibitorhaltiges Spinnöl und eine verfärbungsinhibitorhaltige Alkalibehandlungslösung hergestellt wurden.

##### Bewertung des verfärbungsinhibitorhaltigen Spinnöls

Jede der in Referenzbeispiel 2 gewonnenen antimikrobiellen Fasern und mikrobizidfreie Faser wurden in ein verfärbungsinhibitorhaltiges Estertypspinnöl getaucht und getrocknet, anschließend im Freien über einen Tag Sonnenlicht ausgesetzt und durch Sichtprüfung auf Faserverfärbung untersucht.

Zum Vergleich wurde das gleiche Verfahren mit einem Estertypspinnöl, das keinen Verfärbungsinhibitor enthielt, durchgeführt. Die so erhaltenen Wirkungen des verfärbungsinhibitorhaltiges Estertypspinnöls und des Vergleichsspinnöls sind in Tabelle 3 aufgeführt.



Tabelle 3

Proben-Nr.	Mikrobizid	Wirkung (Farbwechsel)	
		Einsatz eines Verfärbungsinhibitors	Einsatz keines Verfärbungsinhibitors
1	nicht verwendet	keine Verfärbung	keine Verfärbung
2	a	keine Verfärbung	wechselten zu hellbraun
3	b	keine Verfärbung	wechselten zu braun

## Bewertung der verfärbungsinhibitorhaltigen Alkalibehandlungslösung

Jede antimikrobielle Faser und die mikrobizidfreie Faser, die in Referenzbeispiel 2 erhalten wurden, wurden in die verfärbungsinhibitorhaltige alkalische Behandlungslösung in einem geschlossenen Gefäß getaucht. Das geschlossene Gefäß wurde bei 121°C über 10 Minuten gehalten. Anschließend wurde jede Faser herausgenommen, mit Wasser gewaschen und durch Sichtprüfung auf Faserverfärbung untersucht. Zum Vergleich wurde der gleiche Vorgang mit einer keinen Verfärbungsinhibitor enthaltenden Alkalilösung durchgeführt. Die so erhaltenen Wirkungen der verfärbungsinhibitorhaltigen Alkalibehandlungslösungen und der Alkalivergleichsbehandlungslösung sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Proben-Nr.	Mikrobizid	Wirkung (Farbwechsel)	
		Einsatz eines Verfärbungsinhibitors	Einsatz keines Verfärbungsinhibitors
1	nicht verwendet	keine Verfärbung	keine Verfärbung
2	a	keine Verfärbung	wechselte zu leicht gelb
3	b	keine Verfärbung	wechselte zu braun

Wie aus Tabelle 3 und 4 deutlich wird, zeigen die mit verfärbungsinhibitorhaltigen Behandlungslösungen behandelten Fasern keine Verfärbung, die mit der einer nicht mikrobizidhaltigen Faser vergleichbar ist. Die mit verfärbungsinhibitorfreien Lösungen behandelten antimikrobiellen Fasern zeigen deutliche Verfärbung.

## Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaft

Jede der Proben-Nr. 1, 2 und 3 wurde nach Behandeln mit dem verfärbungsinhibitorhaltigen Estertypspinnöl oder mit der verfärbungsinhibitorhaltigen alkalischen Behandlungslösung wie folgt auf seine antimikrobielle Eigenschaft getestet.

Jede Faser wurde auf 1 g abgewogen und in kleine Stücke geschnitten, um eine Probe herzustellen. Die Probe wurde in 15 ml einer Phosphatpufferlösung in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Dazu wurde eine Escherichia coli-Lösung gegeben, um eine Konzentration von etwa  $10^5$  Mikroben/ml zu ergeben. Die Mischung wurde bei 27°C über 1 Stunde geschüttelt. 1 ml der Mischung wurde entnommen und bei 36°C über 1 Tag auf einem Standardagarmedium durch das Verdünnungsplattenkulturverfahren gezüchtet, anschließend wurde die Zahl der lebenden Mikroben bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Zahl der lebenden Mikroben

5

<u>Proben-Nr.</u>	<u>Estertypöl</u>	<u>Alkalibehandlungslösung</u>
1	$4,5 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$
2	kleiner als 10	kleiner als 10
3	kleiner als 10	$3,1 \times 10^2$

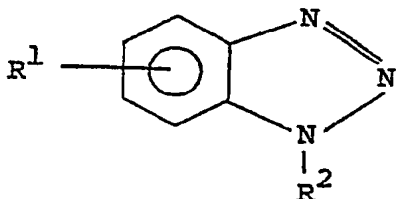
15 Aus Tabelle 5 wird deutlich, daß die Proben-Nr. 2 und 3 die ein Mikrobizid enthalten, hervorragende antimikrobielle Eigenschaft aufweisen.

## Patentansprüche

20

1. Verfahren zum Herstellen einer antimikrobiellen Faser mit einem silberhaltigen anorganischen Mikrobizid, gekennzeichnet durch Verwenden einer Behandlungslösung zum Herstellen genannter Faser, die einen Verfärbungsinhibitor der allgemeinen Formel enthält:

25



30

in der  $R^1$  ein Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe und  $R^2$  ein Wasserstoff oder ein Alkalimetall sind.

35

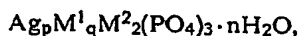
2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem  $R^1$  Methyl und  $R^2$  Wasserstoff oder Kalium ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Behandlungslösung den Verfärbungsinhibitor in einer Menge von 0,005—5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der Behandlungslösung enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das silberhaltige anorganische Mikrobizid ein anorganischer Ionenaustauscher mit darauf befindlichem Silberion ist.

40

5. Verfahren nach Anspruch 4, in dem das silberhaltige anorganische Mikrobizid die allgemeine Formel besitzt:



45

in der  $M^1$  mindestens ein Ion aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen, Ammoniumion und Wasserstoffion, ist;  $M^2$  ein tetravalentes Metall aus der Gruppe bestehend aus Ti, Zr und Sn, ist; n eine Zahl, die  $0 \leq n \leq 6$  erfüllt ist; und p und q positive Zahlen, die  $p + mq = 1$  erfüllen, sind, worin m eine Valenz des  $M^1$ -Ions ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, in dem p 0,01 bis 0,5 beträgt.

50

55

60

65